

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>69 INPI LYON</b> LIEU <b>0214007</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 8 NOV. 2002</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Cédric VALENTINO Centre de Recherches de Lyon B.P. 62 69192 SAINT FONS CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) R 02143			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION A BASE DE RESINE THERMOPLASTIQUE.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIANYL	
Prénoms			
Forme juridique		SNC	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, quai Alphonse le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 68 44	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>69 INPI LYON</b> LIEU <b>0214007</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		02 NOV 2002 Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 02143	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>MANDATAIRE</b>			
Nom		ESSON	
Prénom		Jean-Pierre	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		07047	
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon B.P. 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT-FONS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 72 89 69 52	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 72 89 69 68	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  ESSION Jean-Pierre		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

La présente invention concerne des fils, fibres, filaments et/ou articles ayant une activité antibactérienne et antifongique comprenant du sulfure de zinc. Les fils, fibres, filaments et articles selon la présente invention peuvent notamment être mis en œuvre dans la fabrication de tout produit textile susceptible d'être mis en contact avec des bactéries et/ou champignons, tels que par exemple des vêtements, tapis, rideaux, literies et les matériaux textiles médicaux. La présente invention concerne également l'utilisation de sulfure de zinc pour la fabrication de fils, fibres, filaments et/ou articles à propriétés antibactérienne et antifongique.

Dans de nombreuses applications telles que le domaine textile, on cherche à limiter le développement des bactéries et des champignons, dans un but de prévention des affections chez l'homme et pour éviter les mauvaises odeurs. Dans les secteurs médicaux, par exemple, il est également de grande importance de limiter le développement des bactéries et des champignons sur les outils de travail, sur les matériaux de construction et sur les vêtements.

De nombreux agents présentant des propriétés biocides sont connus depuis fort longtemps et sont utilisés dans différentes applications. Parmi ces agents, les éléments à base de métaux tels que l'argent, le cuivre ou le zinc, d'ammonium quaternaire, ou à base organique comme le triclosan sont les plus connus.

Afin de conférer aux surfaces textiles des propriétés biocides, de nombreux apprêts contenant des composés bioactifs ont été développés. Toutefois ces apprêts ont toujours une tenue limitée et leur effets disparaissent après un ou plusieurs lavages. Il est donc dans de nombreux cas plus intéressant d'introduire le principe actif directement dans l'article devant présenter une propriété bioactive.

De nombreux agents antibactériens et antifongiques commerciaux sont connus. Ces agents ne peuvent toutefois pas être introduits dans des polymères thermoplastiques, puisqu'ils ne résistent pas aux températures de mises en forme de ces derniers, peuvent être transformés à ces températures ou interagir avec la matrice.

D'autres agents bioactifs pouvant être incorporés dans des polymères thermoplastiques ont été développés.

La demande de brevet EP 0557880 décrit par exemple des composés à base de zinc en tant qu'agent antibactérien encapsulé par un composé inorganique poreux et insoluble dans l'eau.

Le brevet US 5690922 décrit des fibres déodorantes comprenant en tant que photocatalyseur du sulfure de zinc en association avec des métaux tétravalents et divalents.

5 Le brevet US 5180585 décrit une composition antimicrobienne comprenant des particules composées d'un cœur encapsulé par de la silice par exemple. Il est mentionné dans ce document que le zinc possède un pouvoir anti-microbien.

On recherche toujours de nouveaux agents antibactériens et antifongiques de faible coût et aisées à mettre en œuvre dans des fils, fibres et/ou filaments notamment à base de matrice thermoplastique.

10

La demanderesse a mis en évidence que des fils, fibres, filaments et/ou articles, comprenant du sulfure de zinc (ZnS) dans leur matrice thermoplastique, possèdent d'excellentes propriétés antibactérienne et antifongique.

15 Ces propriétés antimicrobiennes sont conférées par l'ajout de sulfure de zinc comme charge minérale dans la matrice thermoplastique pour la mise en forme des fils, fibres, filaments et/ou articles.

20 Le sulfure de zinc se disperse aisément dans la matrice thermoplastique ce qui permet une répartition uniforme de ce composé dans les fils, fibres, filaments et/ou articles. Le sulfure de zinc ne s'agglomère pas dans la matrice thermoplastique contrairement à de nombreuses particules à base de métaux connus de l'art antérieur comme agent antimicrobien.

25 Par diffusion et migration, le sulfure de zinc est relargué à la surface des fils, fibres, filaments et/ou articles et entre en contact avec l'environnement comprenant les bactéries et les champignons, ce qui permet une plus longue activité antibactérienne et antifongique dans le temps.

30 Lors du lavage des fils, fibres et/ou filaments, il se produit une légère élimination du sulfure de zinc en surface. Toutefois, la diffusion du sulfure de zinc dans la matrice thermoplastique du cœur vers la surface des fils, fibres, filaments et/ou articles permet le maintien constant de l'activité antibactérienne et antifongique. Cette activité est ainsi préservée très longtemps en dépit des lavages des fils, fibres, filaments et/ou articles.

Le sulfure de zinc présente également l'avantage de résister aux températures de mise en forme de la matrice thermoplastique. Le sulfure de zinc n'est donc pas modifié ou altéré à ces températures.

35 De plus, le sulfure de zinc est inerte et ne réagit pas avec la matrice thermoplastique ce qui ne cause pas de problème de dégradation, de coloration, de jaunissement des fils, fibres, filaments et/ou articles, contrairement aux agents antimicrobiens de l'art antérieur,

comme l'oxyde de zinc (ZnO) ou l'argent (Ag) par exemple. De plus, les fils, fibres, filaments et/ou articles comprenant du sulfure de zinc ne sont pas abrasifs.

Le sulfure de zinc permet également de satisfaire les propriétés recherchées au niveau du coût, de la facilité de mise en œuvre et de l'introduction dans des matrices thermoplastiques. Le sulfure de zinc présente également l'avantage d'être un bon agent matifiant.

On entend par antibactérien, l'action visant à limiter, réduire ou éliminer les bactéries présentes dans un environnement. Par bactérie on entend les eubactéries et les archéobactéries. Les eubactéries incluent les fermicutes, les gracilicutes et les ternicutes. Les gracilicutes incluent les bactéries Gram négatives telles que les Enterobacteriaceae, comme par exemple *Klebsiella* (telle que *Klebsiella pneumoniae*) et *Escherichia* (telle que *Escherichia coli*). Les fermicutes incluent les bactéries Gram positif, telles Micrococcaceae, comme pas exemple les Staphylocoques (tel que *Staphylococcus aureus*) et les tiges formant des endospores incluant les bacilles (Bacillaceae) comme par exemple *Bacillus circulans*. Toutes ces références sont mentionnées dans le Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Williams & Wilkens, 1st ed. Vol. 1-4, (1984).

On entend par antifongique, l'action visant à limiter, réduire ou éliminer les champignons (mycètes) présentes dans un environnement. Le terme Myceteae inclus Amastigomycota, comme par exemple Deuteromycotina qui inclus les Deuteromycetes. Les Deuteromycetes incluent *Aspergillus* (*Aspergillus niger*) et *Candida* (*Candida albicans*). Par environnement, on entend tout milieu comprenant au moins des bactéries et/ou des champignons. L'environnement peut être un gaz, de préférence l'air. Par réduire, on entend diminuer la quantité de bactéries et/ou champignons présents dans l'environnement, comparée à la quantité présente dans l'environnement avant l'introduction de fils comprenant du sulfure de zinc. Par réduire, on entend également réduire le taux de croissance des nouvelles bactéries et/ou champignons dans le temps et dans l'environnement. Par réduire, on entend aussi réduire le taux de reproduction des bactéries et/ou champignons. Par éliminer, on entend éliminer de l'environnement la majorité des bactéries et/ou champignons, c'est-à-dire tuer les bactéries et/ou champignons présents dans l'environnement ou les rendre inactifs. Par éliminer, on entend également prévenir la croissance de nouvelles bactéries et/ou champignons.

La présente invention concerne l'utilisation de sulfure de zinc dans une matrice thermoplastique pour la fabrication de fils, fibres, filaments et/ou articles à propriétés antibactérienne et antifongique. Le sulfure de zinc y joue le rôle d'agent antibactérien et antifongique.

La présente invention a pour premier objet des fils, fibres et/ou filaments à propriétés antibactérienne et antifongique comprenant une matrice thermoplastique et du sulfure de zinc.

- La proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition, destinée à former les fils, fibres et/ou filaments, peut être comprise entre 0,01 et 10 %,  
 5 préférentiellement entre 0,1 et 7 %, encore plus préférentiellement entre 0,2 et 5 %, particulièrement entre 0,3 et 3 %. La quantité de sulfure de zinc dans les fils, fibres et/ou filaments peut varier selon la formulation, le type de polymère, le mode d'application, la nature des organismes nuisibles et l'environnement.
- 10 A titre d'exemple de polymères composant la matrice thermoplastique, on peut citer : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates comme le 1,5-naphtalène diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-  
 15 diphényl-méthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, le hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et composés de la même famille et les diols à longues  
 20 chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-  
 25 phényl)carbonate] et polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les polycétones; les polyamides comme le poly(4-amino butyrique acide), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène  
 30 téréphtalamide), et polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate, le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères  
 35 de la même famille; les poly(arylène oxydes) comme le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde), le poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène oxyde) et les polymères de la même famille ; les poly(arylène sulfides) comme le poly(phénylène sulfide) et les polymères de la même

famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme  
 l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle  
 butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les  
 polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs  
 5 copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le  
 polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le  
 poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide  
 acrylique), les copolymères éthylène- acide acrylique, les copolymères éthylène- alcool  
 vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle -  
 10 styrène , les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-  
 butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le  
 poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité,  
 le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la  
 même famille; les ionomères; les poly(épichlorohydrines); les poly(uréthane) tels que  
 15 produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-  
 hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester polyols et  
 composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène  
 diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-  
 hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicycohéxylméthane diisocyanate et les composés  
 20 de la même famille; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de  
 sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane et de la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone; les  
 résines furane comme le poly(furane); les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de  
 cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la  
 même famille; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane  
 25 co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille; les mélanges d'au moins  
 deux des polymères précédents.

Selon une variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est un polymère  
 comprenant des chaînes macromoléculaires étoilées ou H, et le cas échéant des chaînes  
 macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes  
 30 macromoléculaires étoilées ou H sont par exemple décrits dans les documents FR  
 2743077, FR 2779730, US 5959069, EP 0632703, EP 0682057 et EP 0832149.

La matrice thermoplastique de l'invention peut également être un polymère de type arbre  
 statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces  
 copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont  
 35 notamment décrits dans le document WO 99/03909. La matrice thermoplastique de  
 l'invention peut également être une composition comprenant un polymère  
 thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoilé, H et/ou arbre tels que



décrits ci-dessus. La matrice thermoplastique de l'invention peut également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298. La matrice thermoplastique de l'invention peut également comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché décrit ci-dessus.

Comme autre matrice polymérique, on peut citer également par exemple la viscose, la cellulose et l'acétate de cellulose.

La matrice polymérique de l'invention peut également être du type des polymères utilisés dans les adhésifs, tels que par exemple les copolymères d'acétates de vinyles plastisol, les latex acryliques, les latex uréthanes et les PVC plastisol.

Préférentiellement, les fils, fibres et/ou filaments de la présente invention comprennent une matrice thermoplastique composé d'un polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant les polyamides tels que le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12; les polyester tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT), le polytriméthylène téréphtalate (PTT); les polyoléfines tels que le polypropylène, le polyéthylène; les polyamides aromatiques, les polyamide imide ou les polyimides; les latex tels que les latex acryliques et uréthane; le chlorure de polyvinylidène (PVC), la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose; leurs copolymères et alliages.

Particulièrement, la matrice thermoplastique est un polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 66 et le copolyamide 6/66, ou leur mélange. Dans ce cas, La proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total des fils, fibres ou filaments est préférentiellement comprise entre 0,1 et 5 %, encore plus préférentiellement entre 0,3 et 3 %.

Le sulfure de zinc peut se présenter sous la forme de particules. Préférentiellement, les particules de sulfure de zinc ont un diamètre compris entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$ , particulièrement un diamètre d'environ 0,3  $\mu\text{m}$ .

Préférentiellement, les fils, fibres et/ou filaments de la présente invention comprennent exclusivement du sulfure de zinc en tant qu'agent antibactérien et antifongique. Toutefois, le sulfure de zinc peut être utilisé en association avec au moins un autre agent anti-microbien tels que par exemple l'argent, l'oxyde d'argent, un halogénure d'argent, l'oxyde de cuivre (I), l'oxyde de cuivre (II), le sulfure de cuivre, l'oxyde de zinc et le silicate de zinc, l'homme du métier étant à même de choisir la nature et la proportion d'agent antimicrobien selon l'utilisation, le mode d'application, la nature des organismes nuisibles, la nature des fibres, fils, filaments et/ou articles et l'environnement.

Le sulfure de zinc introduit dans la matrice thermoplastique est préférentiellement ni enrobé ni encapsulé. Toutefois, il peut également être enrobé et encapsulé, enrobé et non-encapsulé, non-enrobé et encapsulé, ou encore non-enrobé et non-encapsulé. Le sulfure de zinc peut être enrobé ou encapsulé par au moins un des composés suivant : la  
5 silice, l'alumine, le phosphate d'aluminium et les dérivés de l'acide silicique (silicate) comme par exemple le borosilicate et l'aluminosilicate.

Les fils, fibres et/ou filaments de la présente invention peuvent aussi contenir tous les autres additifs pouvant être utilisés, par exemple des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants tels que le dioxyde de  
10 titane.

Tous les traitements classiques dans le domaine textile peuvent être appliqués aux fils, fibres et filaments de l'invention, tels que par exemple l'étirage, la texturation et la teinture.

La présente invention concerne aussi un article à propriétés antibactérienne et antifongique obtenu au moins à partir de fils, fibres ou filaments tel que défini  
15 précédemment.

De tels articles peuvent être obtenus notamment à partir d'un seul type de fils, fibres, filaments ou au contraire à partir d'un mélange de fils, fibres, filaments de types différents. L'article comprend au moins en partie des fils, fibres, filaments selon  
20 l'invention. Pour un type donné de fils, fibres, filaments, par exemple des fils, fibres, filaments ne contenant pas de sulfure de zinc, des fils, fibres ou filaments de natures différentes peuvent être utilisés dans l'article de l'invention.

Comme articles, on peut citer par exemple des articles tissés, non tissés, tricotés.

La présente invention concerne également des articles composites à propriétés  
25 antibactérienne et antifongique comprenant au moins un article selon l'invention.

Les articles composites sont des articles à plusieurs composants. Ces composants peuvent être par exemple des fibres courtes, des supports, des articles obtenus à partir de fils, fibres, filaments tels que des articles non tissés.

Dans le cadre de l'invention, au moins un des composants de l'article textile composite  
30 comprend du sulfure de zinc.

Les fils, fibres, filaments, articles et/ou articles composites peuvent être mis en œuvre dans la fabrication de tout produit susceptible d'être en contact avec des bactéries et/ou champignons, tels que par exemple les moquettes, les tapis, les revêtements d'ameublement, les revêtements de surface, les canapés, les rideaux, la literie, les  
35 matelas et oreillers, les vêtements et les matériaux textiles médicaux.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication de fils, fibres et/ou filaments à propriétés antibactérienne et antifongique consistant à filer une composition comprenant une matrice thermoplastique et du sulfure de zinc.

5 Les compositions comprenant une matrice thermoplastique et du sulfure de zinc selon l'invention sont de préférence réalisées par introduction du sulfure de zinc dans le polymère fondu dans un dispositif de mélange, par exemple en amont d'un dispositif de filage. Elles peuvent également être réalisées par introduction du sulfure de zinc dans une solution de polymère, par exemple en amont d'un dispositif de filage par voie humide. Les compositions peuvent également être réalisées par introduction du sulfure  
10 de zinc avant la polymérisation (avec les matières premières) et/ou au cours de la polymérisation de la matrice thermoplastique.

Les compositions peuvent être mises en forme de fils fibres et/ou filaments, directement après la polymérisation, sans étapes intermédiaires de solidification et de refonte. Elles peuvent aussi être mises en forme de granulés, destinés à subir une refusion pour mise  
15 en forme définitive ultérieure, par exemple pour la fabrication d'articles moulés ou pour la fabrication de fils fibre ou filaments.

Tous les procédés de filage en fondu peuvent être utilisés. Les filaments peuvent être étirés, sous forme d'un fil multifilamentaire ou d'un mèche, en une étape continue ou en reprise, et subir divers traitements: ensimages, texturation et/ou fixation.

20 Pour la fabrication de fils multifilamentaires, on cite en particulier les procédés de filage haute vitesse, à vitesse de filage supérieure à 3500 m/min. De tels procédés sont souvent désignés par les termes suivants: POY (partially oriented yarn), FOY (fully oriented yarn), FEI (filage-étirage-intégré). Ces fils peuvent de plus être texturés, selon l'usage auquel ils sont destinés. Les fils obtenus par ces procédés conviennent tout  
25 particulièrement à la réalisation de surfaces textiles, tissées ou tricotées.

Pour la fabrication de fibres, les filaments peuvent par exemple être réunis sous forme de mèche ou de nappe, directement après le filage ou en reprise, étirés, texturés et coupés. Les fibres obtenues peuvent être utilisées pour la fabrication de non tissés ou de filés de fibres.

30 Les compositions peuvent également être utilisées pour la fabrication de câble flock.

Les fils, fibres et filaments, et les articles obtenus à partir des fils, fibre et filaments peuvent être teints. On cite en particulier les procédés de teinture en bain ou par jets. Les teintures préférées sont les teintures acide, métallifères ou non métallifères.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1) Préparation des échantillons

Un polyamide 66 standard ayant une viscosité relative de 2,6 (mesuré à 1 g/100 mL dans 96% d'acide sulfurique à 25°C) est séché d'une manière conventionnelle pour obtenir une humidité résiduelle de 0,09%. Il est ensuite réduit en poudre et mélangé avec 2% de poudre de ZnS (Sachtolith HD-S from Sachtleben – Germany). Le mélange résultant est fondue dans une extrudeuse et filé dans une filière possédant 10 trous de filière, créant ainsi 10 filaments qui sont refroidis par soufflage (20°C, humidité relative 66%). Les filaments sont alors réunis et huilés avec une émulsion standard à 8,6% stocké sur un tube à 4200 m/min. Le fils résultant partiellement orienté (POY), ayant un titre global de 42 dtex, est alors tricoté par une machine conventionnelle pour obtenir un article (une chaussette). Cet article est alors sujet à un cycle de teinture dans les conditions suivantes :

- désensimage à 60°C pendant 20 min avec 1 g/L d'un détegent anionique (Invatex CRA de CIBA) et 1g/L de carbonate de sodium.
  - Teinture en bain ouvert (volume 7 L), en chauffant de 1,6°C/min, puis en maintenant 45 min à 98°C. La recette contient 1% de Nylosan Bleu NBLN (CLARIANT), 1% de Sandogen NH (égalisateur de CLARIANT), 1 g/L de Sandacid VA (donneur d'acide de CLARIANT) et 0,5 g/L d'acétate de sodium.
- Un article obtenu sans addition de ZnS a également été fabriqué dans les mêmes conditions en tant qu'échantillon témoin pour les tests antibactérien et antifongiques.

### 2) Test antibactérien

L'activité antibactérienne est mesurée selon la norme JIS L 1902 : 1998, en suivant le mode opératoire particulier du Laboratoire d'Hygiène et de Biotechnologie du Hohenstein Institut (Allemagne) :

- on utilise les bactéries *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P et *Klebsiella pneumoniae* DSM 789, initialement maintenue à l'état sec et congelé. Les cultures sont inoculées sur une base nutritive (LAB8, LabM), et incubées à 37°C pendant 48 heures.
- Les bactéries sont ensuite transférées dans des erlenmeyers de 250 ml, sur une base nutritive (LAB14, LabM) et incubées à 37°C pendant 18 heures. On dilue la culture à 1/200 avec une solution saline isotonique (NaCl 0,85% poids + 0,05% Tween 80), de façon à ce que la suspension comprenne environ  $10^5$  bactéries par ml.
- Les tests sont effectués sur des surfaces tricotées de 18 mm sur 18 mm. On utilise autant de surfaces que nécessaires pour absorber exactement 0,2 ml de suspension.
- Les échantillons testés sont un échantillon témoin et un échantillon selon l'invention.

Les surfaces sont placées dans des bouteilles de 30 ml. On prépare six bouteilles comprenant des échantillons témoin et trois bouteilles pour l'échantillon selon l'invention à tester. Les bouteilles sont couvertes d'un film, et stérilisées à 121°C pendant 15 minutes.

- 5 On inocule les bactéries aux échantillons compris dans les bouteilles avec les 0,2 ml de la suspension de bactéries, en prenant soin de ne pas mettre en contact la suspension avec les parois de la bouteille. Immédiatement après l'inoculation, on ajoute 20 ml d'une solution isotonique Tween 80 (0,2% en poids) à trois des bouteilles contenant l'échantillon témoin, on les ferme à l'aide d'un bouchon stérile, et on les agite pendant 30
- 10 secondes. On dénombre ensuite le nombre de bactéries.

On place les autres bouteilles dans un dessiccateur, et on laisse incuber les bactéries pendant 18 heures à 37°C. Après incubation le nombre de bactéries est compté, de la même manière que le nombre de bactéries au temps zéro.

On détermine en particulier les quantités suivantes :

- 15 A = nombre moyen de bactéries actives immédiatement après l'inoculation sur l'échantillon témoin  
 B = nombre moyen de bactéries actives après 18 heures d'incubation sur l'échantillon témoin  
 C = nombre moyen de bactéries actives après 18 heures d'incubation sur
- 20 l'échantillon selon l'invention (avec ZnS)  
 F = facteur de croissance =  $\text{Log}(B) - \text{Log}(A)$ . Le test est jugé valide si  $F > 0 \pm 0,5$   
 S = activité spécifique =  $\text{Log}(B) - \text{Log}(C)$   
 Cfu (colony forming unit) : unité formant une colonie

- 25 Les résultats sont résumés dans les tableaux 1 et 2, pour les bactéries Gram + et Gram -.

Tableau 1

Staphylococcus aureus (Gram +) : Souche ATCC 6538P

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	$4,50 \times 10^5$	$3,60 \times 10^5$	$4,50 \times 10^5$	$4,20 \times 10^5$	5,62	
Témoin 18 h	$4,64 \times 10^5$	$8,39 \times 10^5$	$8,70 \times 10^5$	$7,25 \times 10^5$	5,86	F = 0,24
Test 18 h	< 20	$4,07 \times 10^2$	< 20	$1,36 \times 10^2$	2,13	S = 3,87

Tableau 2

Klebsiella pneumoniae (Gram -) : Souche DSM 789

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	$2,15 \times 10^5$	$6,70 \times 10^5$	$7,40 \times 10^5$	$5,42 \times 10^5$	5,73	
Témoin 18 h	$3,58 \times 10^7$	$4,00 \times 10^7$	$4,28 \times 10^7$	$3,95 \times 10^7$	7,60	F = 1,86
Test 18 h	$2,28 \times 10^7$	$2,71 \times 10^7$	$2,76 \times 10^7$	$2,58 \times 10^7$	7,41	S = 0,18

5 Ainsi, il apparaît que les articles obtenus à partir de fils comprenant du ZnS présentent une forte activité antibactérienne sur les bactéries Gram+ et Gram-.

### 3) Permanence de l'activité antibactérienne après lavages

10 Les deux échantillons (témoin et selon l'invention) préparés précédemment sont lavés 30 fois selon la norme EN 26330 – protocole 5A : la température de lavage est 40°C, le détergent utilisé est sans « blanchisseur optique » et la machine utilisée est une machine domestique standard. Les échantillons sont séchés à température ambiante.

L'activité antibactérienne est ensuite de nouveau mesurée selon la même méthodologie que précédemment. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4.

15

Tableau 3

Staphylococcus aureus (Gram +) : Souche ATCC 6538P

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	$3,40 \times 10^5$	$3,10 \times 10^5$	$3,80 \times 10^5$	$3,43 \times 10^5$	5,54	
Témoin 18 h	$8,10 \times 10^2$	< 20	< 20	$2,71 \times 10^2$	2,43	F = -3,1
Test 18 h	< 20	< 20	< 20	< 20	0,01	S = 2,42

Tableau 4

Klebsiella pneumoniae (Gram -) : Souche DSM 789

20

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	-	-	-	-	-	
Témoin 18 h	$3,00 \times 10^6$	$2,70 \times 10^7$	$2,30 \times 10^7$	$1,77 \times 10^7$	7,25	-
Test 18 h	$1,10 \times 10^6$	$1,10 \times 10^6$	$2,30 \times 10^6$	$1,50 \times 10^6$	6,18	S = 1,07

Ainsi, il apparaît que les articles obtenus à partir de fils comprenant du ZnS présentent une forte activité antibactérienne sur les bactéries Gram+ et Gram-, même après 30 lavages.

#### 4) Test antifongique

L'évaluation de l'activité antifongique (antimycosique) est mesurée selon la norme ASTM E 2149-01 (shake flask test), en suivant le mode opératoire adapté par le Laboratoire d'Hygiène et de Biotechnologie du Hohenstein Institut (Allemagne) pour les champignons. 1 g de produit à tester est mis en contact avec 70 ml d'une solution de sels minéraux et 5 ml d'une suspension d'*Aspergillus niger* à  $1 - 3 \times 10^5$  CFU/ml dans un erlenmeyer de 250 ml. La solution de sels minéraux a été préalablement préparée avec la composition exacte suivante :

10	NaNO <sub>3</sub>	2,0 g
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,7 g
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,3 g
	KCl	0,5 g
	MgSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O	0,5 g
15	FeSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O	0,01 g
	H <sub>2</sub> O	1000 ml
	TWEEN 80	0,1 g

Un erlenmeyer est réalisé de manière similaire avec 1 g de l'échantillon témoin. Les erlenmeyers sont agités à 300 mouvements par minute à température ambiante. Un dénombrement des bactéries est effectué après 0 et 3 jours d'incubation.

On définit un taux de réduction R de la manière suivante :

$$R = 100 \times (B - A) / B$$

A = cfu par millilitre pour l'erlenmeyer contenant l'échantillon après 3 jours de contact.

B = cfu par millilitre pour l'erlenmeyer avant le contact avec l'échantillon (temps 0)

Les résultats sont mentionnés dans le tableau 5 :

Tableau 5

Aspergillus niger "von Thieghem" : Souche ATCC 6275 (DSM 1957)

	Temps 0 (cfu/ml)	Temps 3 jours (cfu/ml)	R
Témoin	$> 1,00 \times 10^6$	$1,90 \times 10^6$	R = - 90% (augmentation)
Test	$8,00 \times 10^5$	$1,00 \times 10^4$	R = 99 % (réduction)

Ainsi, il apparaît que les articles obtenus à partir de fils comprenant du ZnS présentent une forte activité antifongique.

### 5) Préparation de bobines de fils et caractérisation

L'indice de jaune et la dégradation de la matrice polyamide a été comparée sur des fils comprenant du ZnS et des fils comprenant du ZnO.

- 5 Le polyamide 66 (PA66) mis en œuvre est un polyamide ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2,5 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulfurique à 96%).

- 10 L'incorporation du ZnS ou du ZnO dans le PA66 se fait par mélange. Le mélange est séché 20h à 100°C sous vide de 50 mbars environ puis introduit dans un dispositif d'extrusion double vis qui assure le mélange en phase fondue. Le taux d'incorporation de ZnS ou du ZnO, mentionné dans la tableau suivant, est calculé par rapport au poids total de la composition. Il est ensuite procédé au filage du mélange fondu avec une température en tête de filière adéquate permettant l'obtention d'un fil (les températures de filages sont mentionnés dans le tableau suivant) et une vitesse au premier point
- 15 d'appel de 4200 m/min, de manière à obtenir un fil continu multifilamentaire de 42 dtex pour 10 filaments. Le multifilament ou fil est constitué de 10 brins (la filière est constituée de 10 trous de 0.38mm) et le diamètre d'un brin est d'environ 20 µm.

- 20 Les fils obtenus ont été caractérisés par une mesure de la masse moléculaire de la matrice polyamide par GPC (chromatographie par perméation de gel) dans le dichlorométhane après dérivatisation avec l'anhydride trifluoroacétique, par rapport à des solutions étalons de polystyrène (PS). La technique de détection utilisée est la réfractométrie. La masse moléculaire de la matrice est estimée comme le maximum du pic réfractométrique.

- 25 Les fils ont été également caractérisés par une mesure d'indice de jaune selon la norme YI DIN 6167 (source illuminant D65).

Les résultats sont reportés sur le tableau 6 :

Tableau 6

Composition	Température de filage (°C)	Indice de Jaune	GPC (g/mol equiv. PS)
PA 66 témoin	283	8,7	65 000
PA 66 + 0,24% ZnS	283	9,4	65 000
PA 66 + 0,5% ZnS	283	9,2	67 000
PA 66 + 0,2% ZnO	280	13,5	56 000
PA 66 + 0,5% ZnO	271	14,8	52 000



Ainsi, le ZnS présente dans des fils des capacités bien plus intéressantes que le ZnO en matière de résistance au jaunissement et de préservation de la matrice polyamide.

Le ZnS est par conséquent plus apte à être introduit dans des matrices thermoplastiques, pour l'obtention de fils, par rapport au ZnO connu pour ses propriétés antimicrobiennes.

### REVENDICATIONS

1. Fils, fibres ou filaments à propriétés antibactérienne et antifongique comprenant au  
5 moins une matrice thermoplastique et du sulfure de zinc.
2. Fils, fibres ou filaments selon la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion en  
poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition destiné à former des  
fils, fibres ou filaments est comprise entre 0,01 et 10 %.
- 10 3. Fils, fibres ou filaments selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la  
proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition destiné  
à former des fils, fibres ou filaments est comprise entre 0,2 et 5 %.
- 15 4. Fils, fibres ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé  
en ce que la matrice thermoplastique est un polymère thermoplastique choisi dans le  
groupe comprenant les polyamides tels que le polyamide 6, le polyamide 6.6, le  
polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-  
12; les polyesters tels que le PET, le PBT, le PTT; les polyoléfinés tels que le  
20 polypropylène, le polyéthylène; les polyamides aromatiques, les polyamide imide ou les  
polyimides; les latex tels que les latex acryliques et uréthane; le PVC, la viscose, la  
cellulose, l'acétate de cellulose; leurs copolymères et alliages.
5. Fils, fibres ou filaments selon la revendication 4, caractérisé en ce que la matrice  
25 thermoplastique est un polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant le  
polyamide 6, le polyamide 66 et le copolyamide 6/66, ou leur mélange.
6. Fils, fibres ou filaments selon la revendication 4, caractérisé en ce que la proportion en  
poids de sulfure de zinc par rapport au poids total des fils, fibres ou filaments est  
30 comprise entre 0,3 et 3 %.
7. Fils, fibres ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé  
en ce que le sulfure de zinc est enrobé et/ou encapsulé.
- 35 8. Article à propriétés antibactérienne et antifongique au moins obtenu à partir de fils,  
fibres ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Procédé de fabrication de fils, fibres ou filaments à propriétés antibactérienne et antifongique consistant à filer une composition comprenant une matrice thermoplastique et du sulfure de zinc.
- 5 10. Utilisation de sulfure de zinc dans une matrice thermoplastique pour la fabrication de fils, fibres, filaments ou articles à propriétés antibactérienne et antifongique.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION**

**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02143	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02-14007	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION A BASE DE RESINE THERMOPLASTIQUE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIANYL 26, quai Alphonse le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CHARBONNEAUX	
Prénoms		Thierry	
Adresse	Rue	33A via Roma	
	Code postal et ville	20030	Lentate sul Seveso (MI) ITALIA
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ROCHAT	
Prénoms		Sandrine	
Adresse	Rue	132, rue Dedieu	
	Code postal et ville	69100	VILLEURBANNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
ESSON Jean-Pierre			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.